Über aromatische Borbromide,

deren Derivate

und über Borbenzoësäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Ernst Richter

aus Eilenburg.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0016

Einleitung.

Die ersten organischen Borverbindungen wurden im Jahre 1846 von Ebelmen[1] dargestellt. Ebelmen fand bei der Untersuchung der Borsäure, dass sich dieselbe mit Alkoholdämpfen noch mehr verflüchtigte als mit Wasserdämpfen und nahm an, dass diese Verflüchtigung auf der Bildung eines Borsäureäthers beruhe. Bei einer näheren Untersuchung erhielt er eine glasartige feste Verbindung von der Zusammensetzung $B_4(C_2H_5)_2O_7$. Beim Einwirken von Chlorbor[2] auf Äthylalkohol erhielt er Triäthylborat $B(OC_2H_5)_3$ als eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 120°. Er stellte analog das Trimethylborat $B(OCH_3)_3$ dar, welches bei 65° siedet und ebenfalls eine wasserhelle Flüssigkeit bildet. Die beiden Ester zersetzen sich mit dem Wasserdampf der Luft sofort unter Abscheidung von Borsäure. Dieselben verbrannten, angezündet, mit intensiv grüner Flamme.

Derselbe Triäthylborsäureäther wurde von Rose[3] erhalten durch trockene Destillation eines innigen Gemisches von Kaliumäthylsulfat mit wasserfreiem Borax.

Durch Einwirken von Borsäure auf Alkohol erhielt H. Schiff[4] einen Äther, der sich von der Metaborsäure ableitet: $BO(OC_2H_5)$. Beim weiteren Einwirken dieses Äthers auf Alkohol bildet sich ebenfalls das Triäthylborat

$$3BO(OC_2H_5) + 3C_2H_5OH = 2B(OC_2H_5)_3 + 3H_3BO_3.$$

[1] Ann. de Chem. et de Phys. (3) 16, 129.
[2] Ann. de Chem. et de Phys. (3) 17, 58.
[3] Centralbl. 1856, 383.
[4] Annal. Chem. Pharm. Suppl. V, 154—218.

Analog stellte H. Schiff gemischte Äther dar durch Einwirken von Monoäthylborat auf Amyl- resp. Methylalkohol. Er erhielt so

das Äthyldiamylborat $B\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}OC_2H_5\\(OC_5H_{11})_2\end{matrix}$,

das Amyldiäthylborat $B\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}OC_5H_{11}\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}$,

das Methyldiäthylborat $B\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}OCH_3\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}$.

Die beiden ersten Äther geben, mit Amylalkohol auf 160° — 180° erhitzt, unter Ausscheidung von Äthylalkohol Triamylborat $B(OC_5H_{11})_3$.

Wird das Monoäthylborat $BO(OC_2H_5)$ bis auf 280° erhitzt, so spaltet es Triäthylborat ab, welches man aus dem glasigen Rückstand durch Ausziehen mit Äther erhält. Die Zersetzung des Monoäthylborats verläuft nach der Gleichung:

$$4BOOC_2H_5 = B(OC_2H_5)_3 + B_3C_2H_5O_5.$$

H. Schiff untersuchte auch die Einwirkung von Borsäure auf höhere Alkohole. Es zeigte sich jedoch, dass hierbei die Reaktion anders verlief wie oben angegeben. Durch Einwirken von Borsäureanhydrid auf Cetylalkohol erhielt er nur das Monocetylborat und Wasser:

$$B_2O_3 + 2C_{16}H_{33}OH = 2BO(OC_{16}H_{33}) + H_2O.$$

Ähnlich wie der Cetylalkohol reagiert auch Glycerin mit Borsäureanhydrid unter Abspalten von Wasser:

$$2C_3H_5(OH)_3 + B_2O_3 = 3H_2O + 2B(C_3H_5)O_3.$$

H. Schiff stellte auch zwei Ester der aromatischen Reihe dar, nämlich das Monophenylborat $BO(OC_6H_5)$ und das Phenyltriborat $B_3(C_6H_5)O_5$.

Ersteres entsteht nach der Gleichung:

$$B_2O_3 + C_6H_5OH = BO(OC_6H_5) + HBO_2.$$

Beim weiteren Erhitzen entsteht das Phenyltriborat:

$$2BO(OC_6H_5) + 2HBO_2 + B_2O_3 = 2B_3(C_6H_5)O_5 + H_2O.$$

In allen diesen Verbindungen ist das Bor durch den Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden. Verbindungen, in welchen das Bor direkt mit Kohlenstoff vereinigt ist, wurden in der aliphatischen Reihe zuerst von Frankland[1] dargestellt. Er liess auf Triäthylborat Zinkäthyl resp. -methyl einwirken und erhielt Triäthylborin resp. Trimethylborin $B(C_2H_5)_3$ oder $B(CH_3)_3$. Das Trimethylborin ist ein durch Eismischung verdichtbares Gas, das Triäthylborin eine bei 95° siedende Flüssigkeit. Es giebt mit trockenem Ammoniak die Verbindung $B(C_2H_5)_3NH_3$ und geht bei gelinder Oxydation in $B(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ über, welches sich mit Wasser spaltet in Monoäthylborsäure und Alkohol. Die Monoäthylborsäure $B(C_2H_5)(OH)_2$ ist eine krystallinische Substanz, welche bei 40° schmilzt. Dieselbe ist eine schwache Säure und bildet keine Salze. Beim Einwirken von starker Salzsäure auf Triäthylborin entstand das Diäthylborchlorid $B(C_2H_5)_2Cl$.

Frankland erhielt ferner durch Einwirken von Zinkäthyl auf Triäthylborat das Dibormonoäthylat nach folgender Gleichung:

$$2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 = Zn\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + B_2(C_2H_5)(OC_2H_5)_5,$$

ferner das Diäthylborat $B(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, dessen Bildung folgende Gleichung zeigt:

$$B(OC_2H_5)_3 + 2Zn(C_2H_5)_2 = 2Zn\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + B\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Das Diäthylborat giebt beim Zersetzen mit Wasser die der Diphenylborsäure entsprechende, sehr unbeständige Diäthylborsäure $B(C_2H_5)_2OH$. Dieselbe wird schon durch den Sauerstoff der Luft oxydiert und giebt hierbei Monoäthylborsäuremonoäthylester:

$$B(C_2H_5)_2OH + O = B\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\\OH\end{matrix}.$$

[1] Ann. Chem. Pharm. 115, 319.
Ann. Chem. Pharm. 124, 129.

Während so Borverbindungen in der aliphatischen Reihe in grösserer Anzahl bekannt waren, gab es bis zum Jahre 1880 keine einzige aromatische Verbindung, in welcher Bor direkt mit Kohlenstoff verbunden war. Erst durch A. Michaelis und dessen Schüler wurde das Studium dieser interessanten Gruppe in Angriff genommen und durch Darstellung einer grösseren Anzahl von aromatischen Borverbindungen aufgeklärt. A. Michaelis benutzte zur Darstellung derselben eine Methode, die ihm schon bei den Elementen der Stickstoffgruppe vorzügliche Resultate ergeben hatte. Er liess nämlich auf die Halogenverbindung des Bors ein Quecksilberalphyl einwirken und erhielt die gewünschte Borverbindung neben Quecksilberhalogen nach der Gleichung:

$$2BCl_3 + HgR_2 = 2B\begin{matrix}R\\Cl_2\end{matrix} + HgCl_2.$$

A. Michaelis[1] und P. Becker stellten so das Phenylborchlorid und das p-Tolylborchlorid dar. Das erstere bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 175° siedet und in einer Kältemischung zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Beim Einleiten von Chlor in der Kälte addiert das Phenylborchlorid vielleicht zwei Atome Chlor und geht über in das Phenylbortetrachlorid $C_6H_5BCl_4$ oder es tritt eine Spaltung in Chlorbenzol und Borchlorid ein. Gegen die letztere Annahme spricht die Thatsache, dass Chlor bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht zersetzend auf Phenylborchlorid einwirkt, also in der Kälte dies noch viel weniger der Fall sein könnte. Wird der erhaltene Körper aus der Kältemischung herausgenommen, so zerfällt er in Borchlorid und Monochlorbenzol einerseits und in Borphenylchlorid und freies Chlor andererseits. Dieser Zerfall deutet auf eine

[1] Ber. 13, 59.
Ber. 15, 180, 185.

Zersetzung des Phenylbortetrachlorids nach folgenden Gleichungen hin:

$$B(C_6H_5)Cl_4 = C_6H_5Cl + BCl_3,$$
$$B(C_6H_5)Cl_4 = B(C_6H_5)Cl_2 + Cl_2.$$

Auch das Arsenmonomethyltetrachlorid zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der ersten obigen Gleichung, während die Zersetzung des Phosphenyltetrachlorids und des Arsenmonophenyltetrachlorids bei höherer Temperatur im Sinne der zweiten obigen Gleichung verläuft. Das Phenylborchlorid zersetzt sich mit Wasser in Monophenylborsäure und Salzsäure:

$$B(C_6H_5)Cl_2 + 2H_2O = B(C_6H_5)(OH)_2 + 2HCl.$$

Die Monophenylborsäure bildet weisse, in Büscheln krystallisierende Nadeln vom Schmelzpunkt 204°. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und bildet Salze, von denen das Natrium-, Calcium- und Silbersalz dargestellt wurden. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Benzol, Borsäure und Silberoxyd:

$$2BC_6H_5O_2HAg + 3H_2O = Ag_2O + 2C_6H_6 + 2B(OH)_3.$$

Mit Quecksilberchlorid giebt die Monophenylborsäure selbst in sehr verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung: C_6H_5HgCl. An trockner Luft giebt sie leicht Wasser ab und geht in Phenylboroxyd C_6H_5BO über. Das p-Tolylborchlorid bildet eine feste krystallinische Masse, die bei 27° schmilzt. Dieselbe zersetzt sich mit Wasser analog wie das Phenylborchlorid unter Bildung von p-Tolylborsäure $B(C_6H_4CH_3)(OH)_2$. Letztere bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 240°, ist leicht löslich in heissem Wasser und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_6H_4CH_3)HgCl$.

A. Michaelis[1] und M. Behrens versuchten dann durch weitere Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf

[1] Ber. 27, 244.

Phenylborchlorid ein zweites Phenylradikal in das Borchlorid einzuführen und erhielten so das Diphenylborchlorid:

$$B(C_6H_5)Cl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = B(C_6H_5)_2BCl + Hg(C_6H_5)Cl.$$

Das Diphenylborchlorid bildet eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche zwischen 270° — 272° siedet.

Dasselbe zersetzt sich nicht so energisch wie das Monophenylborchlorid mit Wasser. Es schmilzt zunächst in heissem Wasser und geht beim Kochen in die Diphenylborsäure über. Die Diphenylborsäure war nicht in reinem Zustande zu erhalten, doch hatte eine Verbrennung des erhaltenen Körpers ergeben, dass nur diese Verbindung vorliegen konnte.

A. Michaelis und M. Behrens stellten ferner durch Einwirken von o-Quecksilberditolyl auf Borchlorid das o-Tolylborchlorid dar. Dasselbe bildet eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 193° siedet. Beim Abkühlen unter 0° erstarrt sie und schmilzt bei + 6°. Durch Zersetzen des o-Tolylborchlorids mit Wasser entstand daraus die in Form feiner Nadeln krystallisierende o-Tolylborsäure vom Schmelzpunkt 160°. Analog wie die Phenylborsäure spaltet sie auch schon beim Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator Wasser ab und geht in das o-Tolylboroxyd über.

Dieselben Chemiker stellten noch das α- und β-Naphtylborchlorid dar. Ersteres bildete sich beim Einwirken von α-Quecksilberdinaphtyl auf Borchlorid, wurde aber nur in so geringer Menge gewonnen, dass es nicht möglich war, den Körper völlig rein zu erhalten. Er siedet unter 25 mm Druck in einer Wasserstoffatmosphäre bei ungefähr 164°. Durch Zersetzen des rohen Chlorids mit Wasser und Reinigen wurde daraus die α-Naphtylborsäure $C_{10}H_7B(OH)_2$ isoliert. Dieselbe bildet feine, weisse Nadeln und schmilzt bei 259°. Sie ist sehr leicht zersetzlich und bildet nur schwierig Salze. Von

letzeren wurden dargestellt: das Baryum- und Silbersalz. Analog wie das phenylborsaure Silber zerfällt auch dieses Silbersalz beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Borsäure. Die α-Naphtylborsäure geht unter Abspaltung von Wasser leicht in das α-Naphtylboroxyd über. Die Säure giebt mit Quecksilberchlorid das von Otto[1] dargestellte α-Naphtylquecksilberchlorid. Das β-Naphtylborchlorid wurde aus β-Quecksilberdinaphtyl und Chlorbor erhalten.

Es krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 116°. Die β-Naphtylborsäure, durch Zersetzen mit Wasser gewonnen, bildet kleine Nadeln oder breite Blättchen. Erstere schmelzen bei 266°, letztere bei 248°. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Sublimatlösung scheidet sich β-Naphtylquecksilberchlorid aus:

$$C_{10}H_7B(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = B(OH)_3 + C_{10}H_7HgCl + HCl$$

An Salzen wurde das Baryum- und das Silbersalz dargestellt. Durch Einwirken von β-Naphtylborchlorid auf Natriummethylat wurde der β-Naphtylborsäuremethylester dargestellt. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, welche von 160° — 180° unter 50 mm Druck übergeht. Das β-Naphtylboroxyd wurde aus der β-Naphtylborsäure durch Stehenlassen im Exsiccator erhalten. Es krystallisiert in feinen Nadeln, die bei 266° schmelzen.

Weitere interessante aromatische Borverbindungen wurden von A. Michaelis[2] und J. Rabinerson durch Einwirken von Chlorbor auf Quecksilberdianisyl erhalten. Hier entstand schon bei gewöhnlicher Temperatur das Anisylborchlorid $B\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ (OH)_2 \end{matrix}$. Es bildete eine farblose Flüssigkeit, welche unter 170 mm Druck bei 182° siedet und beim Abkühlen fest wurde.

[1] Journ. pr. Chem. (2) 1. 185.

[2] Ber. 27, 254.

Durch Zersetzen mit Wasser wurde daraus die Anisylborsäure gewonnen. Dieselbe bildet tafelförmige, weisse Krystalle, Schmelzpunkt 201 ° — 203 °. Das Anisylboroxyd liess sich daraus nicht erhalten.

A. Michaelis[1] und W. Geissler stellten aus o-Quecksilberdianisyl und Chlorbor das o-Anisylborchlorid und die o-Anisylborsäure dar. Letztere bildet glänzende Blättchen, die bei 165 ° schmelzen. Die entsprechenden Phenetylverbindungen entstehen analog auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurde das p-Phenetylborchlorid $C_2H_5OC_6H_4BCl_2$ und das o-Phenetylborchlorid dargestellt. Das erstere bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 220 ° unter 400 mm Druck siedet und beim Abkühlen erstarrt. Beide geben mit Wasser zersetzt die p-Phenetylborsäure — glänzende Nadeln, bei 159 ° schmelzend — resp. die o-Phenetylborsäure. Letztere bildet weisse, bei 171 ° schmelzende Nädelchen. Auch die Phenetylborsäuren spalten beim Stehenlassen im Exsiccator kein Wasser ab.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich Borbromid auf einige Quecksilberalphyle wirken lassen. Es wurde festgestellt, dass die Einwirkung analog wie mit Borchlorid nach der Gleichung verläuft:

$$2BBr_3 + HgR_2 = 2B\begin{matrix}R\\Br_2\end{matrix} + HgBr_2.$$

Es zeigte sich jedoch, dass die Einwirkung der beiden Körper auf einander schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, also eine gewisse Analogie mit der Bildung des Anisyl- und Phenetylborchlorids vorliegt. Die Siedepunkte dieser Borbromide liegen höher als diejenigen der entsprechenden Borchloride. Auch die Borbromide spalten sich mit Wasser in Bromwasserstoff und aromatische Borsäuren. Ich stellte das Phenyl-, p-Tolyl-, m-Xylyl- und Pseudocumylborbromid und die aus ihnen entstehenden

[1] Ber. 27, 244—62.

Säuren dar. Es zeigte sich, dass die m-Xylyl- und Pseudocumylborsäure sehr leicht unter Abspaltung von Wasser in Anhydrid übergehen. Auch das Diphenylborbromid wurde dargestellt, welches beim Zersetzen mit Wasser die Diphenylborsäure liefert. Leider gelang es mir nicht, das Ditolylborbromid zu isolieren, da es sich zum grösseren Teil bei der Destillation zersetzt. Aus dem Rohprodukt erhielt ich beim Kochen mit Wasser das Anhydrid der Ditolylborsäure. Ich versuchte, das Triphenylborin durch Einwirken von Borbromid auf Quecksilberdiphenyl darzustellen, erhielt jedoch nicht den gesuchten Körper. Versuche, das Triphenylborin aus Borbromid, fein zerschnittenem Natrium und Brombenzol zu erhalten, ergaben, dass sich Triphenylborin bei dieser Synthese bildet, jedoch war es nicht möglich, den Körper rein zu erhalten.

Durch Oxydation der p-Tolylborsäure gelangte ich zur p-Borbenzoësäure, die als solche und in ihren Salzen eingehend untersucht wurde.

In der nachfolgenden Arbeit sind die näheren Einzelheiten der angestellten Versuche, die Darstellung und Eigenschaften der oben angeführten Körper beschrieben.

Darstellung von Borbromid.

Zur Darstellung des Borbromids benutzte ich Bor, welches nach der von Moissan[1] angegebenen Vorschrift dargestellt wurde.

Reine, vollständig wasserfreie Borsäure wurde möglichst schnell mit Magnesiumpulver in dem Gewichtsverhältnis drei Teile Anhydrid auf einen Teil Magnesium gemischt und das Gemisch in einen hessischen Tiegel gebracht, der von aussen mit Lehm bestrichen war, um den Zutritt von Stickstoff zu verhindern. Vor dem Einfüllen des Gemisches wurde der Boden des Tiegels mit einer Schicht Borsäureanhydrid bedeckt, dann die Mischung eingefüllt und oben durch eine zweite Schicht Borsäureanhydrid bedeckt, um sie vor dem Einfluss der Luft zu schützen. So beschickt, wurde der Tiegel mit dem Deckel verschlossen, welcher durch eine dicke Schicht von feuerfestem Thon befestigt wurde. Ich liess den Tiegel während der Nacht im warmem Zimmer zum Austrocknen stehen, um zu verhüten, dass der Thon beim Erwärmen sich loslöste. Am anderen Tage wurde der Tiegel in einem Windofen, der mit Holzkohlen so beschickt war, dass der Tiegel ringsum von Kohlen umgeben war, bis zur starken Rotglut erhitzt. Die Reaktion erfolgte nach kurzer Zeit. Ich liess dann das Feuer niederbrennen und den Tiegel erkalten. Der Inhalt bildete eine schwarze, zusammengesinterte Masse, welche im Innern kastanienbraun gefärbt und ziemlich porös war. Ausserdem war das Innere durchsetzt von weissen Krystallen borsaurer Magnesia, wie auch Moissan[1] beobachtet hatte. Die

[1] Compt. rend. 92, I, 395.

steinharte Masse wurde zerschlagen und die braunen Teile sorgfältig ausgesucht und zerstossen. Die fein gepulverte Masse wurde dann zur Entfernung der Borsäure mehrmals mit angesäuertem Wasser ausgekocht, mit verdünnter Salzsäure und dann sechs Tage lang mit reiner concentrierter Salzsäure gekocht. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das so gewonnene Bor ein feines, kastanienbraunes Pulver, welches im Exsiccator aufgehoben wurde.

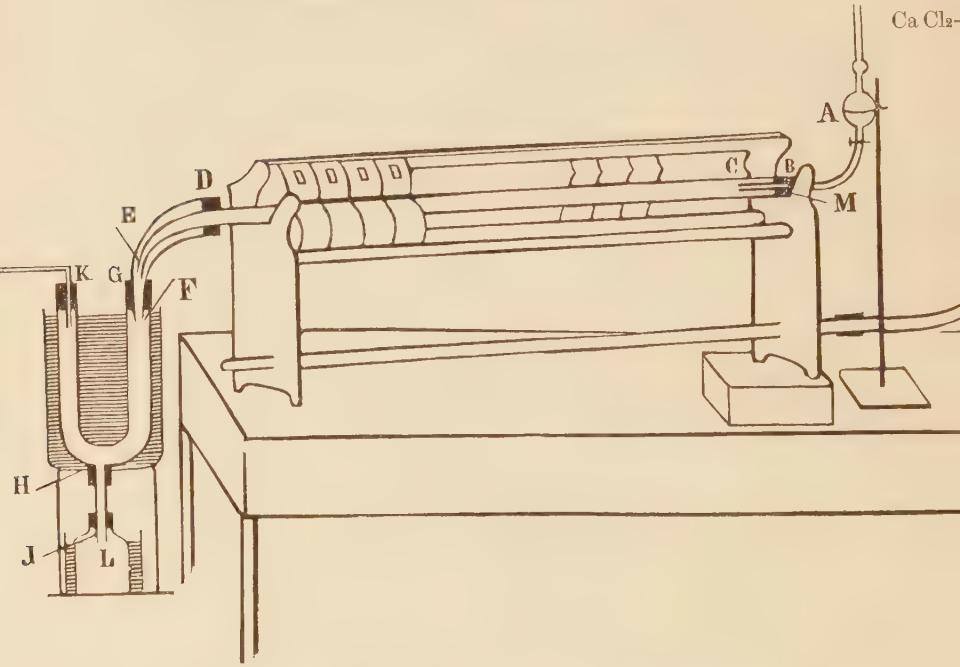
Auf das erhaltene Bor liess ich Brom bei gewöhnlicher Temperatur einwirken; es fand keine Reaktion statt. Auch im zugeschmolzenen Rohr wirkten beide Körper bei 100°, 150° und 250° nicht auf einander ein.

Da diese Versuche resultatlos verliefen, so verfuhr ich in ähnlicher Weise wie zur Darstellung des Bortrichlorids, indem ich Bromdampf über das in einem Verbrennungsrohr erhitzte Bor leitete, eine Methode, die nach einer kurzen Notiz in den Compt. rend. auch von Tarible[1] angewandt wurde.

Anfangs stellte ich den Apparat so zusammen, dass ich Brom in einem Siedekolben erhitzte und diese Dämpfe in das Verbrennungsrohr leitete. Diese Einrichtung bewährte sich jedoch nicht besonders, und ich änderte den Apparat dahin ab, dass ich Brom aus einem Scheidetrichter zu dem Bor fliessen liess. Hierdurch erzielte ich eine glattere Regulierung des Zutrittes von Brom wie die oben angeführte. 20 g von dem dargestellten Bor wurden in einem Verbrennungsrohr, zwischen Glaswolle eingeschlossen, möglichst gleichmässig verteilt, und eine Stunde lang bei ungefähr 300°—400° im Wasserstoffstrom, der vorher durch zwei Schwefelsäure-Waschflaschen und ein Chlorcalciumrohr geleitet wurde, getrocknet. Das Rohr, in welchem das Bor sich befand, wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt. Nach dem Er-

[1] C. r. 93, 1, 1522.

kalten fügte ich auf der einen Seite des Rohres (s. B in nebenstehender Zeichnung) einen Scheidetrichter (A) an, dessen Abflussrohr stumpfwinklig gebogen war und es so ermöglichte, Brom direkt in das horizontal liegende Verbrennungsrohr (EB) in beliebiger Menge fliessen zu lassen. An die andere Seite (E) des Verbrennungsrohres fügte ich einen stumpfwinklig gebogenen Vorstoss (DF), der sich über das Rohr, welches an diesem Ende verjüngt und etwas nach unten gebogen war, schieben liess.



Das untere Ende F des Vorstosses mündete in einen Schenkel des U-Rohres (GK), welches mit Eis gekühlt wurde und ein Ansatzrohr (HJ) unten trug, das zur eigentlichen Vorlage (L) führte. Die letztere bestand aus einer dickwandigen, geräumigen Flasche; dieselbe wurde ebenfalls gut gekühlt. Die in dem U-Rohr und in der Vorlage nicht verdichteten Bromdämpfe wurden aus

dem zweiten Schenkel (K) des U-Rohres in das Freie geleitet, wobei sie ein längeres Chlorcalciumrohr zu durchstreichen hatten, welches die Feuchtigkeit von dem Apparat fern hielt. Als Verschlüsse zwischen Verbrennungsrohr und Vorstoss einerseits und zwischen dem unteren Ende des Vorstosses und dem U-Rohr andererseits bewährten sich am besten mit Paraffin mehrfach getränkte, mit Asbestpapier überzogene, sorgfältig gebohrte Korkstopfen. Den Verschluss (M) zwischen dem Verbrennungsrohr und dem Abflussrohr (C) des Scheidetrichters (A) bildete ein Gummistopfen, den ich dadurch vor den heissen Bromdämpfen schützte, dass ich ihn ebenfalls mit Asbestpapier überzog und ausserdem das umgebogene Ende (C) des Scheidetrichters etwa 10 mm weit in das Verbrennungsrohr hineinschob. Dieses 10 cm weite Einmünden des Abflussrohres des Scheidetrichters hatte gleichzeitig den Zweck, das zufliessende Brom anzuwärmen und so ein Zerspringen des heissen Verbrennungsrohres zu verhüten. Der Verbrennungsofen stand nicht wagerecht auf dem Tisch, sondern wurde geneigt aufgestellt. Ich erreichte dadurch ein leichtes, stetes Abfliessen der schweren Borbromid- und Bromdämpfe und schützte dadurch besonders die Verschlüsse vor der Zerstörung durch die heissen Dämpfe. Das angewandte Brom hatte ich durch Destillation vorher gereinigt und sorgfältig mit Schwefelsäure getrocknet. Das Verwenden des Scheidetrichters ermöglichte, das Brom tropfenweise oder in grösserer Menge über das Bor zu leiten und die Reaktion so beliebig zu regulieren. Ich liess zunächst etwas Brom in das Rohr eintreten, um den Wasserstoff zu verdrängen. Dann erwärmte ich das Rohr allmählich bis nicht ganz zur Rotglut. Das Brom liess ich langsam zufliessen. Es wirkte unter Glüherscheinung auf das Bor ein. Ein Strom von schweren, weissen Dämpfen floss am unteren Ende des Verbrennungsrohres ab und sank in Schlieren in die Vorlage, sich hier zum grössten Teil

verdichtend. Die Reaktion verlief in dieser Weise während mehrerer Stunden. Später erhitzte ich das Rohr im Ofen bis zur Rotglut und regelte den Zutritt von Brom derartig, dass am anderen Ende des Rohres neben überschüssigen Bromdämpfen stets weisse Dämpfe abflossen. Um das Bor möglichst auszunützen, wurde doppelt so viel Brom übergeleitet, wie theoretisch berechnet war.

Nach neunstündigem Erhitzen war die ganze Menge Brom übergegangen. Die in der Vorlage gesammelte Lösung von Bortribomid in Brom wurde mehrfach fraktioniert, um eine Trennung der beiden Körper zu erzielen. Auch hierbei bewährten sich als Verschlüsse mit Paraffin getränkte Korkstopfen gut. Die Fraktionierung nahm ich, da die Siedepunkte der beiden Körper nahe bei einander liegen, in Destillationskölbchen mit mehreren Kugelaufsätzen vor. Die gekühlte Vorlage, in welcher ich das Destillat auffing, war mittels eines Chlorcalciumrohres verschlossen, durch welches die nicht condensierten Bromdämpfe in das Freie geleitet wurden.

Das beim Fraktionieren wieder gewonnene Brom wurde zu einer neuen Darstellung von Borbromid verbraucht. Ich erhielt schliesslich ein Destillat, welches von 89° — 95° überging. Es bildete eine schwach gelbe, schwere Flüssigkeit, die mit Quecksilber so lange geschüttelt wurde — um die letzten Reste Brom wegzunehmen — bis sie farblos blieb. Nochmals destilliert, bildet das Destillat eine farblose, stark lichtbrechende, dicke Flüssigkeit von 2,69 spec. Gewicht, deren Siedepunkt bei 90° liegt. Das Borbromid verhält sich wie das Borchlorid, es bildet an der Luft Nebel, zersetzt sich mit Wasser unter Zischen zu Borsäure und Bromwasserstoffsäure und bildet mit Ammoniak eine weisse, pulverige Verbindung. Ich erhielt aus 10 g angewandten Bors 100 g Borbromid, welches 40 % der Theorie entsprechen würde.

Phenylborbromid

$$B\begin{cases} C_6H_5 \\ Br_2 \end{cases}.$$

Zur Darstellung des Phenylborbromids benutzte ich die von A. Michaelis[1] und P. Becker zur Darstellung des Phenylborchlorids angegebene Vorschrift.

Nach der Formel:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2BBr_3 = 2B\begin{cases} C_6H_5 \\ Br_2 \end{cases} + HgBr_2$$

schloss ich 28 g Borbromid mit 20 g Quecksilberdiphenyl in eine Glasröhre ein. Die beiden Körper wirkten schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung eines grauen Niederschlages auf einander ein. Ich erhitzte das Rohr 10 Stunden lang auf 150°. Nachdem die Reaktion vorüber war, war die ganze Masse fest geworden. Ich zog dieselbe mit wasserfreiem Benzol aus — es blieb ein graues Pulver zurück, das aus Quecksilberbromid bestand — und destillierte das Benzol ab. Der Rückstand gab beim Destillieren folgende Fraktionen:

1) von 170° — 210°, eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrte und sich mit Wasser unter Zischen zersetzte.

2) von 210° — 270°, eine dunkele Flüssigkeit, die nach einem Tage erstarrte.

Eine Brombestimmung in der Krystallmasse, die von 170° — 210° übergegangen war, ergab:

Angew. Subst. 0,4210 g, gefunden 0,5078 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5)BBr_2$: 64,52 % Br $(C_6H_5)_2BBr$: 32,65 % Br	51,31 % Br.

Die Krystalle waren äusserst hykroskopisch und zersetzten sich, stark rauchend, an der Luft. In Wasser

[1] Ber. 13, 59.

lösten sie sich unter lebhaftem Zischen und Spalten in Bromwasserstoff und Phenylborsäure. Danach war im wesentlichen Monophenylborbromid entstanden, dem etwas Diphenylborbromid beigemischt war.

Die Phenylborsäure charakterisiert sich durch ihren Schmelzpunkt, der bei 204° lag, durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem, ihre Leichtlöslichkeit in heissem Wasser und durch den charakteristischen Niederschlag, den sie auch in grosser Verdünnung mit Quecksilberchlorid giebt. Die Einwirkung von Borbromid auf Quecksilber hatte also ergeben, dass beide Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken und dass bei hoher Temperatur sich auch etwas Diphenylborbromid bildet. Ich liess daher nochmals Borbromid auf Quecksilberdiphenyl einwirken, wobei aber das Borbromid mit Benzol verdünnt wurde. Ich löste 42 g Borbromid in 40 g Benzol und trug 10 g Quecksilberdiphenyl ein, wobei ich Sorge trug, die Feuchtigkeit der Luft möglichst abzuschliessen. Das Quecksilberdiphenyl wirkte nur unter mässiger Wärmeentwicklung auf das Borbromid ein. Ich erhitzte das Gemisch am Rückflusskühler bis zum Sieden und trug von neuem 10 g Quecksilberdiphenyl ein, wobei lebhaftes Aufwallen eintrat. Nach kurzem Abkühlen trug ich nochmals 10 g Quecksilberdiphenyl ein und erwärmte, nachdem sich die Reaktion etwas gemässigt hatte, das Gemisch zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf 80°. Der Rückflusskühler war oben durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen. Es schied sich ein grauer Niederschlag ab; die darüber stehende Flüssigkeit war klar, aber dunkel gefärbt. Ich goss dieselbe von dem schweren Niederschlag ab. Der letztere bestand aus Quecksilberbromid und wog 28 g. Es war also fast quantitativ das Quecksilber des Quecksilberdiphenyls in Bromid übergeführt, da 30 g $(C_6H_5)_2Hg$ 30,5 g $HgBr_2$ entsprechen. Ich wusch den Niederschlag mehrmals mit Benzol ab und vereinigte die Benzolauszüge. Nach dem Abdestillieren

des Benzols bis 115° destillierte ich im luftverdünnten Raume bei 20 mm Druck weiter und fing folgende Destillate auf:

1) von 30° — 80°, wenig, farblose Flüssigkeit,

2) von 80° — 150°, etwa zwei Drittel, farblose Flüssigkeit, die zu weissen Krystallen erstarrt,

3) blieb im Kolben eine braune Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten fest wurde.

Ich destillierte die Fraktion 2 nochmals bei 120 mm Druck und fing auf:

1) von 90° — 102°, die Hauptmenge ging über von 99° — 101°,

2) von 102° — 110°, farblose Flüssigkeit, die zu einer weissen Krystallmasse erstarrte.

Eine Brombestimmung im Destillat 1, welches von 90° — 102° übergegangen war, ergab:

0,9932 g Substanz lieferten 1,4977 g Ag Br, entsprechend 0,6373 g Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_2H_5BBr_2$: 64,52 % Br	64,17 % Br.

Das Abwägen der Substanz nahm ich nicht durch einfaches Fällen der geschmolzenen Krystallmasse in das tarierte Wägeglas vor, da dieses bei der schnellen Zersetzbarkeit des Phenylborbromids durch die Feuchtigkeit der Luft zu Ungenauigkeiten führt. Ich entnahm die nötige Menge des Phenylbromids der geschmolzenen Substanz mittels einer kleinen, spitz ausgezogenen, angewärmten Pipette, die oben eine Gummihülse trug.

Das erhaltene Bromid färbt die Flamme grün und bildet farblose, tafelförmige Krystalle von stechendem Geruch, die von 32° — 34° schmelzen. Dieselben rauchen an der Luft und nehmen schnell eine rötliche Färbung an. Mit Wasser zersetzen sie sich momentan unter starker Wärmeentwicklung und Ausstossen bromwasserstoffhaltiger Dämpfe. Es bildet sich hierbei die schon oben aufgeführte Phenylborsäure.

Diphenylborbromid

$$B\begin{cases}(C_6H_5)_2\\Br\end{cases}.$$

Bei der Darstellung des Phenylborbromids blieb, wie S. 21 beschrieben, eine Fraktion zurück, welche bei 20 mm Druck und 150° noch nicht überging. Da ich vermutete, dass diese Fraktion Diphenylborbromid enthielt, fraktionierte ich dieselbe und erhielt unter 40 mm Druck folgende Destillate:

1) von 150°—205°, farblose Flüssigkeit, die zu Krystallen erstarrte,
2) von 205°—227°, farblose Flüssigkeit, ebenfalls krystallinisch erstarrend.

Eine Brombestimmung des Destillates 1 ergab folgendes Resultat:

0,4661 g Substanz gaben 0,2943 g AgBr, entsprechend 0,1252 g Br.

Berechnet für $(C_6H_5)_2BBr$:	Gefunden:
32,65 % Br	26,86 % Br.

Bei einer nochmaligen Fraktionierung des Destillates 1 fing ich unter 100 mm Druck von 202°—240° eine Flüssigkeit auf, in welcher eine Brombestimmung folgendes Resultat gab:

0,3799 g Substanz gaben 0,2713 g AgBr, entsprechend 0,1154 g Br.

Berechnet für $(C_6H_5)_2BBr$:	Gefunden:
32,65 % Br	30,38 % Br.

Es lag also ein verunreinigtes Diphenylborbromid vor, das sich bei der Bildung des Monophenylborbromids nebenbei gebildet hatte. Ich versuchte daher, das Diphenylborbromid durch direkte Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borbromid darzustellen, indem ich die Mengenverhältnisse der beiden Körper änderte nach der Formel:

$$(C_6H_5)_2Hg + BBr_3 = (C_6H_5)_2BBr + HgBr_2.$$

Ich führte zunächst die Reaktion ohne Verdünnung im zugeschmolzenen Rohr aus.

40 g Borbromid wurden mit 57 g Quecksilberdiphenyl 18 Stunden lang auf 200 ° erhitzt. Es hatten sich lange Nadeln gebildet, die aus Quecksilberbromid bestanden, und eine dicke, braune Flüssigkeit, die an der Luft schwach rauchte. Der Inhalt der Röhren wurde mit Benzol ausgezogen, der Auszug vom $HgBr_2$ getrennt und das Benzol abdestilliert. Nach wiederholtem Fraktionieren im Vakuum erhielt ich unter 47 mm Druck ein Destillat, das von 192 ° — 210 ° überging. Zwei Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2164 g Subst. ergaben 0,1713 g Ag Br, entsprechend 0,0728 g Br.

II. 0,2203 g Subst. ergaben 0,1745 g Ag Br, entspechend 0,0743 g Br.

Berechnet für $(C_6H_5)_2BBr$:	Gefunden:
32,65 % Br	I. 33,64 % Br
	II. 33,73 % Br.

Das Diphenylborbromid schien also noch etwas Monophenylborbromid zu enthalten. Eine nochmalige Fraktion ergab folgende Destillate unter 47 mm Druck:

1) von 196 ° — 200 °,
2) von 200 ° — 206 °,
3) von 206 ° — 230 °.

Eine Brombestimmung im Destillat 2 ergab folgendes Resultat:

0,1481 g Substanz gaben 0,1109 g Ag Br, entsprechend 0,0472 g Br.

Berechnet für $(C_6H_5)_2BBr$:	Gefunden:
32,65 % Br	31,87 % Br.

Das Diphenylborbromid bildete eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Die erhaltene Menge war aber so gering, dass ich nur diese eine Bestimmung ausführen und die weiteren Eigenschaften nicht unter-

suchen konnte. Ich stellte daher das Präparat nochmals dar und versuchte es in analoger Weise zu gewinnen, wie bei Monophenylborbromid angegeben. 50 g Quecksilberdiphenyl wurden in eine Lösung von 35 g Borbromid in 70 g Benzol allmählich eingetragen, dann wurde drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es entstand eine dunkelbraune Flüssigkeit, in der sich ein graues Pulver abschied. Ich zog das Pulver mehrmals mit Benzol aus, destillierte das Benzol ab und fing folgende Fraktionen auf:

1) bei 20 mm Druck von 90° — 150°,
2) „ 13 „ „ „ 150° — 190°,
3) „ 11 „ „ „ 190° — 195°.

Die Destillate bildeten farblose Flüssigkeiten, die bald krystallinisch erstarrten. Ich fraktionierte das Destillat 2 nochmals und erhielt folgende Destillate:

1) von 136° — 150° unter 10 mm Druck,

2) von 150° — 160° unter 8 mm Druck, klare farblose Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, die nach einigen Stunden erstarrte,

3) von 160° — 162° unter 8 mm Druck, farblose Flüssigkeit, die ebenso später erstarrte,

4) blieb im Kolben ein schwarzer, harziger Körper zurück.

Zwei Brombestimmungen im Destillat 2 ergaben:

I. 0,3420 g Substanz gaben 0,2560 g AgBr, entsprechend 0,1089 g Br,

II. 0,6201 g Substanz gaben 0,4620 g AgBr, entsprechend 0,1965 g Br.

Berechnet für $BBr(C_6H_5)_2$:	Gefunden:
32,65 % Br	I. 31,84 % Br
	II. 31,69 % Br.

Leider war die Ausbeute so gering, dass es mir nicht möglich war, den Körper nochmals zu fraktionieren.

Das erhaltene Diphenilborbromid bestand aus einer farblosen Krystallmasse, die sich an der Luft schnell

rötlich färbt. Schmelzpunkt 24°—25°. Bei der ersten Darstellung, s. S. 22, war das Diphenylborbromid flüssig geblieben, da die Darstellung im Sommer geschah, während das Diphenylborbromid zum zweiten Male im Winter dargestellt wurde. Das Diphenylborbromid zersetzt sich mit Wasser weniger lebhaft wie Monophenylborbromid. Es scheidet sich hierbei Diphenylborsäure ab.

Diphenylborsäure

$(C_6H_5)_2 = B - (OH)$.

A. Michaelis[1] und M. Behrens hatten bereits versucht, die Diphenylborsäure aus Diphenylborchlorid durch Kochen mit Wasser darzustellen. Es hatte sich hierbei eine ölige Flüssigkeit abgeschieden. Nach Ausschütteln mit Äther und Verdunsten war eine dunkelbraune, halbweiche, dillartig riechende Masse zurückgeblieben, die nach längerem Stehen im Exsiccator fest wurde. Eine Verbrennung hatte ergeben, dass die Säure noch stark verunreinigt war. Zur Reinigung wurde dieselbe in wenig Äther gelöst, mit einem Überschuss von Petroläther versetzt, worauf Trübung eintrat. Nach dem Abfiltrieren, Abdestillieren des Petroläthers und Kochen des Rückstandes mit Wasser, wurde das entstandene Öl mit Äther ausgezogen und letzterer verdampft. Es war dann eine schwach gelbliche, harzige Masse zurückgeblieben, deren Verbrennung 75,83 % C und 7,08 % H ergab, während die Formel $(C_6H_5)_2B(OH)$ 79,12 % C und 6,04 % H verlangt. Die Säure war also nicht völlig rein. Auch durch die nachfolgenden Versuche gelang es mir leider nicht, die Säure völlig rein zu gewinnen, doch gelangte ich zu einem Körper, dessen Verbrennung einen Kohlenstoffgehalt zeigte, der nur um 1,6 % von dem theoretischen abwich.

[1] Ber. 27, 244.

Beim Zersetzen des Diphenylborbromids mit Wasser, wozu ein längeres Kochen nötig ist, entsteht ein schwach gelb gefärbtes, durchdringend dillartig riechendes Öl. Ich versuchte, das Öl der Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen. Es ging ein trübes Destillat über, das ich mit Äther ausschüttelte; nach dem Verdunsten des letzteren blieb ein farbloses Öl zurück, das die Flamme grün färbte. Eine Verbrennung ergab ein für Diphenylborsäure zu niedriges Resultat. Einen zweiten Teil des Bromids löste ich nach dem Kochen mit Wasser in Natronlauge, setzte Salzsäure im Überschuss zu, um die Säure wieder abzuscheiden, schüttelte mit Äther aus und verdunstete den letzteren. Es blieb eine krystallinische harzartig weiche Masse zurück, die starken Geruch nach Phenol zeigte. Ich strich die Substanz auf einen Thonscherben und liess trocknen. Es blieben Krystalle zurück, welche in heissem Wasser löslich waren; Schmelzpunkt $205^0 - 208^0$. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie den Schmelzpunkt 205^0. Es scheint also auch hier ein Übergang in die beständigere Monophenylborsäure stattgefunden zu haben.

Da möglicherweise durch Wasser oder Alkohol eine Spaltung eingetreten sein konnte, so versuchte ich, die Masse durch Destillation im luftverdünnten Raume zu reinigen.

Nach dem Verdunsten des Äthers ging bei 17 mm Druck von $215^0 — 235^0$ eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, die krystallinisch erstarrte, die Flamme grün färbte und in heissem Wasser zu einem farblosen Öle schmolz.

Eine Verbrennung ergab:

0,3216 g Subst. gaben 0,9135 g CO_2 und 0,1501 g H_2O, entsprechend 0,2491 g C und 0,0167 g H.

Berechnet für $(C_6H_5)_2B(OH)$:	Gefunden:
79,12 % C	77,45 % C
6,04 % H	5,19 % H.

Leider verliefen die Versuche, durch Umkrystallisieren die Säure weiter zu reinigen, resultatlos. Zunächst strich ich die Säure auf eine Thonplatte, sie zeigte nach dem Eintrocknen den Schmelzpunkt 160°, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 216°. Ich krystallisierte einen Teil der Säure aus Petroläther um, in welchem sie schwer löslich war. Sie krystallisierte in weissen, glänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 216° zeigten. Eine Verbrennung ergab:

0,1059 g Substanz gaben 0,2398 g CO_2 und 0,0563 g H_2O, entsprechend 0,0654 g C und 0,0063 g H_2O.

Berechnet für $(C_6H_5)_2BOH$:	Gefunden:
79,12 % C u. 6,04 % H.	61,75 % C u. 5,93 % H.

Berechnet für $C_6H_5B(OH)_2$:
59,01 % C u. 5,73 % H.

Auch hierbei scheint ein Übergang in die beständigere Monophenylborsäure stattgefunden zu haben.

Versuche zur Darstellung von Triphenylborin.

Analog der Darstellungsweise des Diphenylborbromids versuchte ich zunächst, das Triphenylborin durch direkte Einwirkung von Borbromid auf Quecksilberdiphenyl darzustellen. Zu diesem Zweck schloss ich nach der Formel:

$$3(C_6H_5)_2Hg + 2BBr_3 = 2(C_6H_5)_3B + 3HgBr_2$$

60 g Quecksilberdiphenyl mit 28 g Borbromid in ein Rohr ein und erhitzte 12 Stunden lang auf 150°. Das Rohr zeigte beim Öffnen keinen Druck, dagegen deutlichen Benzolgeruch. Der Inhalt bestand aus langen Nadeln und einem dunkelbraunen Öl. Ich zog denselben wiederholt mit Benzol aus und destillierte das letztere ab. Es blieb ein braunes Öl zurück, welches teilweise erstarrte und die Flamme des Bunsenbrenners grün färbte. Wurde dasselbe mit heissem Wasser gekocht und filtriert, so blieb beim Abdampfen der wässerigen Lösung Phenyl-

borsäure zurück. Das Öl enthielt also zum Teil Monophenylborbromid.

Der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand wurde auf einen Thonscherben gestrichen. Nach dem Trocknen blieb ein weisser krystallinischer Körper zurück, der sich zum grösseren Teil in heissem Wasser als Phenylborsäure löste. Diese Resultate liessen schliessen, dass sich entweder nur Mono- und Diphenylborbromid neben anderen Produkten gebildet hatte, oder dass etwa gebildetes Triphenylborin durch Behandeln mit Wasser unter Bildung von Phenylborsäure gespalten wurde. Ich versuchte daher durch Destillation im luftverdünnten Raum eine Trennung zu erzielen. Bei 48 mm Druck fing ich folgende Destillate auf:

1) von 130° — 200° — eine geringe Menge —

2) von 200° — 280°, ein weisser, pulveriger Körper. Er war löslich in Petroläther, Weingeist, Äther und schmolz in heissem Wasser zu einem Öl. Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,5463 g Substanz gaben 0,2575 g AgBr, entsprechend 0,1096 g Br.

Berechnet für $BBr(C_6H_5)_2$:	Gefunden:
32,65 % Br	20,06 % Br.

Es lag also wahrscheinlich ein stark verunreinigtes Diphenylborbromid vor und Triphenylborin hatte sich nicht gebildet.

Ich versuchte dann die Darstellung nach der von A. Michaelis[1] und W. La Coste angegebenen Methode. A. Michaelis und W. La Coste hatten aus Chlorbor, metallischem Natrium und Chlorbenzol einen Körper erhalten, welcher bei der Verbrennung Zahlen ergeben hatten, die auf das Triphenylborin passten. Die Ausbeute bei dieser Synthese war aber eine sehr geringe gewesen. Später versuchten A. Michaelis[2] und

[1] Ber. 22, 241.

[2] Ber. 27, 244.

M. Behrens, nochmals zu diesem Körper zu gelangen, indem sie auf Phenylborchlorid Brombenzol und Natrium wirken liessen. Trotz mehrfacher Veränderungen der Reaktionsbedingungen war es ihnen nicht gelungen, genügendes Material zu einer Verbrennung zu erhalten. Auch hier war die Ausbeute eine ausserordentlich geringe gewesen.

Um das Verhalten des Borbromids bei dieser Synthese zu untersuchen, verfuhr ich folgendermassen:

20 g fein zerschnittenes Natrium, 20 g Borbromid, 38 g Brombenzol und 165 g wasserfreies Benzol wurden in einen geräumigen Kolben gebracht und die Mischung am Rückflusskühler im Chlorcalciumrohr sich selbst überlassen. Da nach mehreren Stunden keine Reaktion eintrat, wurde der Kolben erwärmt, bis das Benzol ins Sieden kam. Es trat sehr lebhafte Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein. Dann wurde mit Eiswasser derartig gekühlt, dass die Reaktion gerade fortdauerte und doch nicht zu stürmisch verlief. Nach Beendigung der Einwirkung wurde der Kolben 24 Stunden auf 80° erwärmt. Es hatte sich das Natrium mit einer indigoblauen Kruste überzogen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol ausgezogen, die Lösung filtriert und das Benzol abdestilliert. Es blieb eine klare, braune Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche zurück, die nach dem Erkalten zu einem zähen Öle erstarrte. Dieselbe färbte die Flamme des Bunsenbrenners grün. Eine Hälfte davon wurde auf einen Thonscherben gestrichen und in den Exsiccator gestellt. Auch nach mehreren Wochen hatte sich kein fester Körper abgeschieden. Die zweite Hälfte des Rückstandes wurde mit Wasser gekocht, der Rückstand schmolz darin zu einem braunen Öl, welches auf einem Filter gesammelt wurde. Im Filtrat war Phenylborsäure enthalten. Es schien sich also bei dieser Synthese etwas Monophenylborbromid gebildet zu haben. Die Menge des Öles war zu gering, um weitere Versuche damit anzu-

stellen. Ich setzte eine neue Synthese an und behandelte den Rückstand mit Natronlauge, um ihn von Phenylborbromid oder Phenylborsäure zu befreien. Der Rückstand löste sich hierbei teils in der Natronlauge — aus der alkalischen Lösung wurde Phenylborsäure abgeschieden — teils gab er damit einen käsigen Niederschlag. Letzterer wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Hierbei schieden sich daraus stark lichtbrechende Krystalle ab, die die Flamme grün färbten, also Bor enthielten. Der Niederschlag wurde mit Äther abgewaschen, um etwa nebenbei gebildetes Diphenyl zu lösen, und das ätherische Filtrat verdunstet. Der Rückstand zeigte ebenfalls grüne Flammenfärbung; er wurde auf Thon gestrichen. Da derselbe in Petroläther schwer löslich war, während Diphenyl leicht löslich ist, schien letzteres nicht vorhanden zu sein. Es wurde daher der ganze obige Niederschlag mit Petroläther ausgezogen, der letztere verdunstet und der noch feuchte Rückstand auf einen Thonscherben gestrichen. Es blieben beim Trocknen kleine lichtbrechende Krystalle zurück, die bei 65° schmolzen; dieselben waren schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol. Eine Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,1370 g Substanz gaben 0,4276 g CO_2 und 0,0884 g H_2O, entsprechend 0,1166 g C und 0,0098 g H.

Berechnet für $(C_6H_5)_3Br$:	Gefunden:
89,26 % C	85,10 % C
6,20 % H	7,17 % H.

Bei einer neuen Synthese versuchte ich, die erhaltenen Krystalle zu destillieren. Es ging hierbei zwischen 165° — 240° ein farbloses Öl über, das zu einer weissen etwas weichen Krystallmasse erstarrte. Auf einen Thonscherben getrichen und getrocknet, schmolz dieselbe zwischen 63° und 75°. Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1762 g Substanz gaben 0,5796 g CO_2 und 0,1039 g H_2O, entsprechend 0,1581 g C und 0,0115 g H.

Berechnet für $(C_6H_5)_3B$:	Gefunden:
89,26 % C	89,73 % C
6,20 % H	6,53 % H.

Da der Körper am Platinöhr die Flamme wenig deutlich färbte und zu befürchten war, dass die grüne Färbung durch den starken Glanz verdeckt wurde, welcher beim Verbrennen so kohlenstoffreicher Substanzen entsteht, wurden 0,2 g Substanz im Rohr mit rauchender Salpetersäure bei 180° 24 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr alles gelöst; beim Verdünnen mit Wasser entstand jedoch eine weisse Trübung. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge eingedampft und der Rückstand geschmolzen, wodurch vollständige Oxydation der organischen Substanz eintrat. In der Schmelze wurde nach dem von Marignac[1] angegebenen Verfahren die Borsäure in borsaures Magnesium übergeführt. Es liess sich in letzterem das Bor durch die grüne Farbe, welche brennendem Alkohol erteilt wird, nachweisen.

Da ich nicht genug Substanz behielt, um eine quantitative Borbestimmung zu machen, setzte ich zwei neue Synthesen an und fraktionierte nach dem Abdestillieren des Benzols das erhaltene Produkt im luftverdünnten Raum unter Benutzung eines Anschütz'schen Kolbens. Ich erhielt unter 12 mm Druck:

1) ein Destillat, das bei 90°—110° als farblose Flüssigkeit überging, die zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Beim weiteren Erhitzen stieg das Quecksilber des Thermometers bis 170°, ohne dass eine grössere Menge übergegangen wäre. Ich vereinigte daher das Destillat von 110°—170° mit demjenigen von 90°—110°. Die erhaltenen Krystalle färbten die Flamme deutlich grün. Schmelzpunkt 64°. Ich verrieb die Krystalle mit Wasser, dann mit Natronlauge und filtrierte. Im alkalischen Filtrat war Phenylborsäure enthalten. Der auf

[1] Ztschr. f. anal. Ch. I, 405.

dem Filter bleibende Rückstand wurde nach dem Auswaschen auf Thon gestrichen und im Exsiccator getrocknet. Schmelzpunkt 70°. Er krystallisierte in kleinen, das Licht stark brechenden Krystallen und färbte die Flamme grün. Nach dem Waschen mit Petroläther, um etwaiges Diphenyl zu entfernen, zeigte der Körper denselben Schmelzpunkt. In dem Körper wurde der Kohlenstoff, Wasserstoff und das Bor bestimmt:

I. 0,1512 g Substanz gaben 0,5129 g CO_2 und 0,0896 g H_2O, entsprechend 0,1399 g C und 0,0100 g H.

II. 0,1066 g Substanz gaben 0,3614 g CO_2 und 0,0644 g H_2O, entsprechend 0,0986 g C und 0,0072 g H.

Berechnet für $B(C_6H_5)_3$:	Gefunden:
89,26 % C	I. 92,52 % C, 6,61 % H.
6,20 % H	II. 92,52 % C, 6,73 % H.

Die Bestimmung des Bors führte ich folgendermassen aus: Die abgewogene Substanz, in zwei Röhren verteilt, wurde mit rauchender Salpetersäure 7 Stunden lang auf 160° erhitzt, dann wurden die Röhren geöffnet, um den Druck zu vermindern und von neuem zugeschmolzen. Nachdem die Röhren 7 Stunden lang bei 220° erhitzt waren, wurde, da die organische Substanz noch nicht völlig oxydiert zu sein schien, nochmals je 2 g rauchende Salpetersäure zugesetzt und 10 Stunden lang bei 120° erhitzt. Der Inhalt der Röhren bildete jetzt eine klare, gelbe Flüssigkeit. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein weisser Körper aus. Der gesammte Inhalt wurde sorgfältig in einer Schale gesammelt, mit Natronlauge im Überschuss versetzt, eingedampft und erhitzt, bis sämmtliche organische Substanz zerstört war. Die Schmelze wurde gelöst, filtriert, mit Salzsäure neutralisiert und nach dem von Marignac[1] angegebenen Verfahren weiter behandelt. Ich erhielt folgendes Resultat:

[1] Ztschr. f. anal. Chem. I, 405.

0,9273 g Substanz gaben 0,6582 g $(MgO)B_2O_3$, welche 0,5822 g MgO enthielten, es bleiben 0,0760 g B_2O_3, welche 0,02390 g B entsprechen.

Berechnet für $B(C_6H_5)_3$:	Gefunden:	
4,54 % B	2,57 % B	
89,26 % C	92,50 % C	im Mittel.
6,20 % H	6,68 % H	

Da Diphenyl 93,51 % C und 6,49 % H enthält, wäre es denkbar, dass der untersuchte Körper durch Beimischung von Diphenyl zu wenig Bor und zu viel Kohlenstoff enthält. Um dieses festzustellen, versuchte ich, das Diphenyl durch Übertreiben mit Wasserdämpfen zu entfernen. Ich setzte die obige Synthese nochmals an und destillierte die entsprechende Fraktion mit Wasserdämpfen. Hierbei ging jedoch fast die ganze Menge als reines Diphenyl über und im Rückstande war nur Phenylborsäure nachweisbar.

Bei der Destillation des Benzolrückstandes, s. S. 31, erhielt ich unter 12 mm Druck 2) ein Destillat, das von 190°—250° als farblose Flüssigkeit überging. Es bildete dieses die Hauptmenge. Die Flüssigkeit erstarrte zu einer weichen, gelblichweissen Masse, welche die Flamme grün färbte. Ich zog dieselbe mit heissem Alkohol aus und erhielt

a) einen weissen, in Alkohol sehr schwer löslichen Rückstand,

b) ein Filtrat. In letzterem schied sich beim Erkalten eine weisse flockige Masse aus. Beim Verdunsten des Alkohols blieb eine weisse Masse zurück, in welcher Phenylborsäure nachweisbar war. Der Rückstand a schmolz bei 194° und färbte auch nach dem Behandeln mit Natronlauge die Flamme grün. Zwei Verbrennungen ergaben:

I. 0,1411 g Substanz gaben 0,4753 g CO_2 und 0,0785 g H_2O, entsprechend 0,1296 g C und 0,0087 g H.

II. 0,1636 g Substanz gaben 0,5452 g CO_2 und 0,0889 g H_2O, entsprechend 0,1487 g C und 0,0098 g H.

Berechnet für $B(C_6H_5)_3$:	Gefunden:
89,26 % C	I. 91,84 % C 6,16 % H
6,20 % H	II. 90,89 % C 6,05 % H.

Der Schmelzpunkt sowie die Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol lassen die Annahme zu, dass Triphenylen C_3H_2 vorliegt, das sich beim Einwirken von Brombenzol, Natrium und Benzol nach Osten[1] bildet.

Die höheren Fraktionen des Benzolrückstandes bestanden aus Harzen, die zwar die Flamme grün färbten und aus denen sich Phenylborsäure aber nicht der gesuchte Körper abscheiden liess.

In Summa geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass sich das Triphenylborin bei diesen Synthesen bildet, dass aber das sich gleichzeitig bildende Diphenyl eine Isolierung des Triphenylborins ausserordentlich erschwert. Am reinsten scheinen die Krystalle zu sein, die bei 64° schmolzen und deren Verbrennung 89 % C ergab. Bei den weiteren Untersuchungen gelang es mir nicht, dieselben nochmals zu erhalten.

p-Tolylborbromid

$$B\begin{cases} C_6H_4(CH)_3 \\ Br_2 \end{cases}.$$

Zur Darstellung trug ich 30 g p-Quecksilberditolyl, welches ich nach der von Dreher und Otto[2] angegebenen Methode dargestellt hatte, in eine Lösung von 40 g Borbromid in 40 g Benzol allmählich ein. Nach dem Eintragen wurde die Mischung eine Stunde im Sieden erhalten, dann mit Benzol ausgezogen. Es hatte sich viel Quecksilberbromid abgeschieden. Der Benzolauszug wurde

[1] Ber. 7, 173.
[2] Ann. 154, 171.

filtriert und das Benzol abdestilliert. Es blieb ein dunkelbrauner fester Rückstand zurück. Ich fraktionierte denselben und erhielt unter 25 mm Druck folgende Destillate:

1) von 90° — 140° } farblose Flüssigkeiten,
2) von 140° — 150° } die erstarrten,
3) blieb ein dunkler Rest zurück.

Eine Brombestimmung im Destillat 2 ergab:

0,5898 g Substanz gaben 0,8210 g AgBr, entsprechend 0,3494 g Br.

Berechnet für $BBr_2(C_6H_4CH_3)$:	Gefunden:
61,07 % Br	59,24 % Br.

Das Destillat 2 schien also zum grösseren Teil aus Tolylborbromid zu bestehen. Ich fraktionierte dasselbe nochmals. Bei 25 mm Druck ging die Hauptmenge von 115° — 125° über. Eine Brombestimmung von dieser Fraktion ergab:

0,6203 g Substanz gaben 0,8882 g AgBr, entsprechend 0,3779 g Br.

Berechnet für $BBr_2(C_6H_4CH)_3$:	Gefunden:
61,07 % Br	60,92 % Br.

Das p-Tolylborbromid bildet eine weisse Krystallmasse, die an der Luft schnell eine rötliche Färbung annimmt. Schmelzpunkt 44° — 45°. Es färbt die Flamme grün, ist leicht löslich in Benzol und raucht an der Luft, indem es sich in Bromwasserstoff und p-Tolylboroxyd spaltet. Mit Wasser zerfällt das Tolylborbromid unter Zischen in Bromwasserstoff und p-Tolylborsäure, die den Schmelzpunkt 240° zeigt.

Ich versuchte, das Kalksalz der Tolylborsäure durch Kochen von in Wasser aufgeschlämmtem kohlensauren Kalk mit der Säure darzustellen. Es schied sich die Tolylborsäure beim Eindampfen des Filtrates wieder aus. Ebenso verlief ein Versuch negativ, das Kalksalz darzustellen durch Einwirkung von Tolylborsäure auf Calciumhydroxyd, das ich gelöst als Kalkwasser anwendete.

p-Tolylboroxyd

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ BO \end{matrix}.$$

Das p-Tolylboroxyd erhielt ich aus der p-Tolylborsäure durch längeres Stehenlassen der Säure im Schwefelsäureexsiccator. Nach 14tägigem Stehen hatten 0.9297 g Säure 0,1229 g an Gewicht verloren. Der Wasserverlust beträgt für $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ BO \end{matrix}$ berechnet: 13,23 %. Gefunden: 13,21 %.

Eine Verbrennung des Körpers gab folgendes Resultat:

0,1942 g Substanz gaben 0,5045 g CO_2 und 0,1083 g H_2O, entsprechend 0,1375 g C und 0,0120 g H.

Berechnet für $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ BO \end{matrix}$:	Gefunden:
71,18 % C	70,85 % C
5,93 % H	6,18 % H.

Das so erhaltene p-Tolylboroxyd bildet kleine, weisse, verwitterte Krystalle; es schmilzt bei 257° — 258°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Äther. Es ist schwer löslich in Benzol und Petroläther.

p-Borbenzoësäure

$$B \begin{matrix} C_6H_4COOH \\ (OH)_2 \end{matrix}.$$

Zur Darstellung löste ich 5 g p-Tolylborsäure in 30 g Natronlauge, die mit 15 g Wasser verdünnt waren. Die Lösung wurde filtriert und mit 200 g Wasser verdünnt. Zur Oxydation benutzte ich eine kalt bereitete Lösung von 12,2 g übermangansaurem Kali. Die Lösung wurde allmählich zugesetzt, und zwar wurde erst dann ein neuer Teil hinzugefügt, wenn die rote Farbe des über-

mangansauren Kali verschwunden war. Gegen Ende der Oxydation erwärmte ich die Mischung im Wasserbad bei einer Temperatur von 50° — 60° so lange, bis die Flüssigkeit farblos geworden war. Es wurde vom Braunstein abfiltriert, letzerer mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat bis auf etwa 300 g eingedampft. Auf Zusatz von überschüssiger konzentrierter Salzsäure schied sich die Säure aus. Nach dem Erkalten wurde dieselbe abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Durch Eindampfen der salzsäurehaltigen Mutterlauge bis zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol erhielt ich noch einen kleinen Teil der Säure.

Aus 5 g p-Tolylborsäure erhielt ich 5 g p-Borbenzoësäure.

Zwei Verbrennungen ergaben:

I. 0,2257 g Substanz gaben 0,4175 g CO_2 und 0,0944 g H_2O, entsprechend 0,1139 g C und 0,01047 g H.

Berechnet für $B\begin{cases} C_6H_4COOH \\ (OH)_2 \end{cases}$:	Gefunden:
50,60 % C	50,46 % C
4,22 % H	4,65 % H.

II. 0,2651 g Substanz gaben 0,4902 g CO_2 und 0,1065 g H_2O, entsprechend 0,1336 g C und 0,0118 g H.

Berechnet für $B\begin{cases} C_6H_4COOH \\ (OH)_2 \end{cases}$:	Gefunden:
50,60 % C	50,43 % C
4,22 % H	4,45 % H.

Die p-Borbenzoësäure bildet weisse, glänzende, das Licht stark brechende Nadeln. Schmelzpunkt 225°. Die Säure färbt die Flamme des Bunsenbrenners grün. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwerer löslich in Äther, Benzol, Toluol, Xylol. Es ist oben gezeigt, dass die p-Tolylborsäure leicht Wasser verliert und in das entsprechende Oxyd oder Anhydrid übergeht. Die p-Borbenzoësäure giebt dagegen kein Wasser ab.

Nach fünftägigem Stehenlassen im Schwefelsäure-Exsiccator war keine Gewichtsabnahme eingetreten. Wurde die Säure längere Zeit auf 125° erwärmt, so wurde ebenfalls kein Wasser abgespalten, wohl aber verflüchtigte sich die Säure als solche. Nach 24stündigem Trocknen bei 125° betrug die Gewichtsabnahme 42 %. Der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 228°.

Eine Verbrennung ergab:

0,1398 g Substanz gaben 0,2567 g CO_2 und 0,0610 g H_2O, entsprechend 0,0700 g C und 0,0067 g H.

Berechnet für $B<\begin{matrix}C_6H_4COOH\\(OH)_2\end{matrix}$:	Gefunden:
50,60 % C	50,07 % C
4,22 % H	4,86 % H.

Danach war also die Borbenzoësäure unverändert. Durch den Eintritt der elektronegativen Carboxylgruppe in das Phenyl ist augenscheinlich die Affinität des Bors zum Hydroxyl gewachsen. Es verhält sich also das Bor wie das Arsen, dessen Affinität zum Hydroxyl ebenfalls durch den Eintritt von elektronegativen Gruppen wächst. So wurde von La Coste[1] die benzarsinige Säure $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\As(OH)_2\end{matrix}$ und von A. Michaelis[2] und H. Loesner die nitrophenylarsinige Säure $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\As(OH)_2\end{matrix}$ erhalten.

Wurde die Borbenzoësäure schnell auf höhere Temperatur erhitzt, so spaltet sie sich in Benzoësäure und Metaborsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\B(OH)_2\end{matrix}=C_6H_5COOH+BOOH.$$

[1] Ann. 208, 14.
[2] Ber. 27, 269.

Sie zeigt dadurch ein analoges Verhalten wie die von A. Michaelis[1] und Cl. Panek dargestellte Benzophosphinsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ PO_3H_2 \end{matrix}$:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ PO_3H_2 \end{matrix} = C_6H_5COOH + HPO_3.$$

Mit Quecksilberchlorid giebt die Säure, in heissem Wasser gelöst, einen weissen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung: $Hg < \begin{matrix} C_6H_4COOH \\ Cl \end{matrix}$. Eine Verbrennung mit vorgelegter Silberspirale ergab:

0,3510 g Substanz gaben 0,3013 g CO_2 und 0,0579 g H_2O, entsprechend 0,0821 g C und 0,0064 g H.

Berechnet für $Hg < \begin{matrix} C_6H_4COOH \\ Cl \end{matrix}$:	Gefunden:
23,60 % C	23,42 % C
1,40 % H	1,82 % H.

Zwei Quecksilberbestimmungen ergaben:

I. 0,5697 g Substanz gaben 0,3669 g HgS, entsprechend 0,3163 g Hg.

II. 0,5067 g Substanz gaben 0,3284 g HgS, entsprechend 0,2831 g Hg.

Berechnet für $Hg < \begin{matrix} C_6H_4COOH \\ Cl \end{matrix}$:	Gefunden:
66,19 % Hg	I. 55,52 % Hg
	II. 55,87 % Hg.

Die Verbindung ist löslich in Natronlauge und absolutem Alkohol, schwer löslich in kochendem Wasser; sie schmilzt unter Aufschäumen bei 272°.

---

[1] Ber. 14, 405.

p-Borbenzoësaures Baryum

$$C_6H_4\begin{cases}B\begin{cases}OH\\O\end{cases}\\COO\end{cases}>Ba + H_2O.$$

Zur Darstellung wurden 0,5 g Borbenzoësäure in kohlensäurefreiem Ammoniak gelöst, mit Chlorbaryum versetzt und aufgekocht. Es schied sich ein weisser, pulveriger Niederschlag ab. Derselbe wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Salz fällt mit einem Molekül Krystallwasser aus. Zwei Bariumbestimmungen ergaben:

I. 0,2871 g Substanz gaben 0,2086 g $BaSO_4$, entsprechend 0,12265 g Ba.

II. 0,2999 g Substanz gaben 0,2177 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1280 g Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4\begin{cases}B\begin{cases}OH\\O\end{cases}\\COO\end{cases}>Ba, H_2O$:	I. 42,74 % Ba
42,94 % Ba	II. 42,68 % Ba.

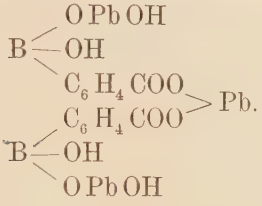
Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, darf daher nicht kalt ausgewaschen werden. Wird das im Schwefelsäureexsiccator getrocknete Salz im trocknen Reagenzrohr erhitzt, so zeigt sich die Bildung von Wassertröpfchen. Erst bei längerem Erwärmen auf 200 ° entsteht das wasserfreie Salz.

0,2960 g des trockenen Salzes zeigten nach 18stündigem Trocknen bei 200 ° eine Gewichtsabnahme von 0,0167 g, entsprechend 5,62 %. Berechnet ergiebt sich: 5,64 %. Eine Baryumbestimmung ergab:

0,2756 g Substanz gaben 0,2134 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1254 g Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4\begin{cases}B\begin{cases}OH\\O\end{cases}\\COO\end{cases}>Ba$:	
45,51 % Ba	45,50 % Ba.

Basisches p-borbenzoësaures Blei



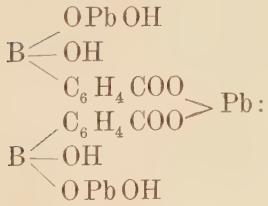
Zur Darstellung löste ich die Säure in wenig Ammoniak, wobei ich Sorge trug, dass noch etwas Säure ungelöst blieb. Ich filtrierte ab und setzte eine Bleiacetatlösung hinzu. Es schied sich ein weisser, pulveriger Niederschlag ab, der ausgewaschen und getrocknet wurde.

Zwei Bleibestimmungen ergaben:

I. 0,3642 g Substanz gaben 0,3360 g $PbSO_4$, entsprecheud 0,2296 g Pb.

II. 0,3458 g Salz gaben 0,3163 g $PbSO_4$, entsprechend 0,2161 g Pb.

Berechnet für:



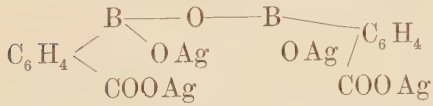
63,17 % Pb

Gefunden:

I. 63,01 % Pb

II. 62,49 % Pb.

p-Borbenzoësaures Silber



0,5 g Säure wurden in wenig Ammoniak gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt.

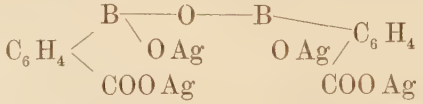
Das Silbersalz fiel weiss aus, färbte sich aber schnell gelb. Es wurde abfiltriert, ausgewaschen, auf Thon gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet. Zwei Silberbestimmungen ergaben:

I. 0,0879 g Substanz gaben 0,0681 g AgCl, entsprechend 0,0514 g Ag.

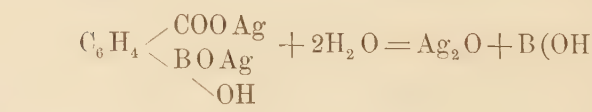
II. 0,3135 g Salz gaben 0,2426 g AgCl, entsprechend 0,1832 g Ag.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} B \begin{cases} OH \\ O\,Ag \end{cases} \\ COO\,Ag \end{cases}$:	
56,84 % Ag	I. 58,47 % Ag
	II. 58,43 % Ag.

Das Salz scheint beim Trocknen Wasser abzuspalten, es hat dann die Zusammensetzung:



Die Berechnung des Silbergehaltes ergiebt 58,22 % Ag. Beim Kochen mit Wasser färbt sich das Salz braun und scheidet bald ein schwarzes Pulver ab. Das letztere löst sich in kochender verdünnter Schwefelsäure, in Essigsäure und in starkem Ammoniak. Aus der Lösung fällt Salzsäure Chlorsilber. Der schwarze Niederschlag besteht also aus Ag_2O, da metallisches Silber sich nicht in Ammoniak lösen würde. Der Vorgang vollzieht sich hier nach derselben Gleichung, die schon A. Michaelis und P. Becker für das phenylborsaure Silber angegeben haben:



Versuch zur Darstellung von p-Ditolylborbromid.

Ich versuchte, das Ditolylborbromid analog wie das Diphenylborbromid darzustellen und liess auf 50 g p-Quecksilberditolyl 33 g Borbromid verdünnt mit 70 g Benzol wirken. Unter mässiger Wärmeentwicklung wirkten beide Körper auf einander ein. Ich kochte das Gemisch drei Stunden lang am Rückflusskühler, filtrierte und destillierte das Benzol ab. Beim Destillieren in einer Wasserstoffatmosphäre bei 50 mm Druck erhielt ich folgende Fraktionen:

1) von 90° — 180°, ein weisser, fester Körper,
2) von 170° — 220°, bei 40 mm Druck, weisser, fester Körper: die Hauptmenge ging bei 195° über,
3) blieb ein schwarzer Rest zurück.

Da ich in der Fraktion 2 das Ditolylborbromid vermuthete, versuchte ich dieselbe nochmals zu destillieren. Hierbei schien Zersetzung einzutreten. Bis 170° war bei 18 mm Druck nur wenig überdestilliert, dann entstand im Kolben starke Gasentwicklung, das Barometer stieg bis auf 65 mm, fiel dann schnell auf 14 mm, um bei erneuter Gasentwicklung bis auf 80 mm schnell zu steigen. Dann fiel es wieder bis 16 mm und blieb bei 200° einige Zeit konstant. Im Kolben bildete sich ein gelbes Sublimat und nur wenig Flüssigkeit ging über. Es traten neue Schwankungen des Barometers ein. Ich destillierte bis 300°. Das Barometer zeigte dann 12 bis 13 mm Druck. Nach dem Erkalten bestand das Destillat aus einer rötlichen Flüssigkeit und einem weissen pulverigen Körper, der sich nur schwer in Natronlauge löste. Die Flüssigkeit ertarrte später zu einer rötlichen leicht schmelzenden Krystallmasse.

Eine Brombestimmung davon ergab folgendes Resultat:

0,7101 g Substanz gaben 0,7712 g AgBr, entsprechend 0,3281 g Br.

Berechnet für $BBr(C_6H_4(CH_3))_2$:	Gefunden:
29,30 % Br	46,20 % Br.
Berechnet für $B(C_6H_4CH_3)Br_2$:	61,07 % Br.

Es könnte also ein Gemisch der beiden Bromide vorliegen, doch war die erhaltene Menge zu klein, um eine nochmalige Fraktion vorzunehmen.

p-Ditolylborsäureanhydrid

$B_2O(C_6H_4CH_3)_4$.

Beim Kochen der auf S. 43 beschriebenen Krystalle, welche den Bromgehalt 46,20 % zeigten, mit Wasser erhielt ich ausser der löslichen p-Tolylborsäure einige Tropfen eines unlöslichen Öles, in welchem ich p-Ditolylborsäure vermutete. Da die erhaltene Menge zu Weiteruntersuchung zu klein war, liess ich nochmals nach der auf S. 43 angegebenen Weise 33 g Borbromid auf 50 g p-Quecksilberditolyl einwirken. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol ausgezogen, die Lösung filtriert und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wurde in Wasser unter Abkühlen eingetragen, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, filtriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren blieb eine grössere Menge p-Tolylborsäure und ein kleiner Teil eines halb erstarrten Öls zurück. Durch längeres wiederholtes Kochen mit Wasser löste ich die Tolylborsäure und trennte sie durch Filtration durch ein genässtes Filter von dem zurückbleibenden Öl. Das Öl liess ich auf dem Filter trocknen, löste es in wenig absolutem Alkohol, filtrierte und fügte zu der Lösung allmählich heisses Wasser hinzu. Die Flüssigkeit wurde hierbei milchig trüb. Es schieden sich wieder Öltropfen ab, die am nächsten Tage zu einer braunen, krystallinischen Masse erstarrt waren; ausserdem hatten sich in der Flüssigkeit weisse Krystalle abgeschieden. Ich filtrierte

die Flüssigkeit ab und liess den Rückstand im Schwefelsäure-exsiccator bis zum konstanten Gewicht trocknen. Die Krystalle waren zu einem undeutlich krystallinischen Pulver zerfallen. Ich suchte die reinsten weissen Teilchen aus. Sie zeigten den Schmelzpunkt 78 °.

Eine Verbrennung davon ergab:

0,2359 g Substanz gaben 0,7233 g CO_2 und 0,1475 g H_2O, entsprechend 0,1973 g C und 0,0164 g H.

Berechnet für $B\begin{cases} C_6H_4(CH_3) \\ C_6H_4(CH_3) \\ OH \end{cases}$:

80,00 % C 7,14 % H.

Berechnet für $B_2O(C_6H_4CH_3)_4$:	Gefunden:
83,58 % C	83,63 % C
6,96 % H	6,95 % H.

Es lag also das Anhydrid der Ditolylborsäure vor. Eine Bestimmung der braunen Teile des Pulvers ergab, dass dieselben noch etwas verunreinigt waren.

0,1919 g Substanz ergaben 0,5506 g CO_2 und 0,1304 g H_2O, entsprechend 0,1501 g C und 0,0144 g H. Gefunden: 78,26 % C und 7,55 % H.

Um diese Teile weiter zu reinigen, löste ich dieselben nochmals in wenig absolutem Alkohol und versetzte die Lösung allmählich mit der doppelten Menge kalten Wassers. Es entstand eine milchige Trübung. Nach zweitägigem Stehen schieden sich in der Flüssigkeit weisse seideglänzende Krystallblättchen ab, die wahrscheinlich Ditolylborsäure waren. Sie zeigten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 78 °. Ich liess sie 2 Tage über Chlorcalcium stehen, doch hatten sie nach dieser Zeit den Glanz verloren und waren teilweise zu einem weissen Pulver zerfallen. Es scheint also sehr leicht eine Abspaltung von Wasser vor sich zu gehen. Um sicher zu sein, dass diese Abspaltung völlig erfolgt sei, liess ich die Substanz noch 12 Stunden im Schwefelsäure-Exsiccator stehen und machte dann

davon eine Verbrennung. Leider war die Menge so gering, dass ich nur 0,0704 g Substanz anwenden konnte. Dieselben ergaben 0,2181 g CO_2 und 0,0538 g H_2O, entsprechend 0,0594 g C und 0,0059 g H.

Berechnet für $B_2O(C_6H_4CH_3)_4$:	Gefunden:
83,58 % C	84,37 % C
6,96 % H	8,38 % H.

Das p-Ditolylboroxyd bildet ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 78°. Es ist leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und schmilzt in heissem Wasser zu einem farblosen, eigentümlich riechenden Öl. Es färbt die Flamme des Bunsenbrenners grün.

m-Xylylborbromid

$$B\begin{matrix}<\\>\end{matrix}\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)_2\\Br_2\end{matrix}.$$

Das zur Darstellung des Körpers nötige m-Quecksilberdixylyl stellte ich nach der von A. Michaelis[1] und J. Weller angegebenen Vorschrift dar. Auf 50 g Quecksilberverbindung liess ich 62 g mit Benzol verdünntes Borbromid einwirken. Die Einwirkung verlief wie bei Tolylborbromid angegeben. Nach dem Abdestillieren des Benzols blieb ein braunes Öl zurück, in welchem sich Krystalle abschieden. Das Öl zeigte einen unangenehmen, an verbrannten Gummi erinnernden Geruch. Im trocknen Wasserstoff unter 25 mm Druck fraktioniert, erhielt ich folgende Destillate:

1) von 90—130°, schwach gelbe Flüssigkeit,
2) von 130—160°, schwach gelbe Flüssigkeit, die Hauptmenge ging bei 154° über,
3) von 160°—210°, schwach gefärbte Flüssigkeit,
4) blieb ein dickes, braunes Öl zurück.

[1] Ber. 20, 1719.

Ich fraktionierte das Destillat 2 nochmals im Wasserstoff unter 15 mm Druck und erhielt folgende Destillate:

1) von 100° — 120°, farblose Flüssigkeit,
2) von 120° — 130°, farblose Flüssigkeit,
3) blieb ein braunes Öl zurück.

Eine Brombestimmung der Fraktion von 120° — 130° ergab folgendes Resultat:

0,3035 g Substanz gaben 0,4106 g AgBr, entsprechend 0,1747 g Br.

Berechnet für $B\leqslant^{C_6H_3(CH_3)_2}_{Br_2}$:	Gefunden:
57,97 % Br	57,56 % Br.

Das m-Xylylborbromid bildet eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,57. Sobald es mit Luft in Berührung kommt, nimmt es eine dunkelrote Farbe an. Es raucht an der Luft und zeigt einen eigentümlichen Geruch. Mit Wasser zersetzt es sich zischend unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Abscheidung eines weissen pulverigen Körpers. Die Flüssigkeit erstarrte nicht nach einstündigem Stehen in einer Kältemischung.

m-Xylylboroxyd

$$B\leqslant^{C_6H_3(CH_3)_2}_{O}.$$

Ich löste das beim Zersetzen von m-Xylylborbromid mit Wasser erhaltene weisse Pulver in Natronlauge, säuerte mit Salzsäure an und schüttelte mit Äther aus. Nach dem Filtrieren der ätherischen Lösung liess ich den Äther verdunsten. Es blieb eine weisse, in Benzol, Xylol und Alkohol lösliche Masse vom Schmelzpunkt 198° zurück, die in heissem Wasser schwer löslich war. Die wässerige Lösung reagierte sauer. Es schien also hier

die m-Xylylborsäure vorzuliegen. Eine Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,2679 g Substanz gaben 0,6630 g CO_2 und 0,1575 g H_2O, entsprechend 0,1808 g C und 0,0175 g H.

Berechnet für $B(OH)_2C_6H_3(CH_3)_2$:	Gefunden:
64,00 % C	67,49 % C
7,33 % H	6,53 % H.

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt liess auf eine Abgabe von Wasser schliessen, da das Anhydrid der Xylylborsäure 72,73 % C und 6,82 % H enthält. Um den analysierten Körper vollständig in Anhydrid überzuführen, löste ich denselben nochmals in Äther und verdampfte den letzteren auf dem Wasserbade. Eine Verbrennung ergab jetzt folgendes Resultat:

0,2289 g Substanz gaben 0,6050 g CO_2 und 0,1439 g H_2O, entsprechend 0,1650 g C und 0,0160 g H.

Berechnet für $BOC_6H_3(CH_3)_2$	Gefunden:
72,73 % C	72,08 % C
6,82 % H	6,98 % H.

Das m-Xylylboroxyd bildet feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 194°. Es färbt die Flamme des Bunsenbrenners grün. Es ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol und warmem Alkohol, schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser.

Pseudocumylborbromid

$$B\begin{<}{C_6H_2(CH_3)_3}{Br_2}.$$

Die Darstellung geschah in analoger Weise wie unter Tolylborbromid angegeben. Das nötige Quecksilberdipseudocumyl stellte ich nach der von A. Michaelis[1] und B. Sonnenkalb angegebenen Vorschrift dar. Das

[1] Ber. 28, 591.

Quecksilberdipseudocumyl wirkte unter mässiger Wärmeentwicklnng auf das verdünnte Borbromid ein.

Nachdem die ganze Menge eingetragen war, wurde das Gemisch eine Stunde lang am Rückflusskühler auf 80° erhitzt und mit wasserfreiem Benzol mehrfach ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Benzols blieb im Kolben eine unangenehm riechende, braunschwarze Masse zurück. Bei 22—27 mm Druck erhielt ich folgende Fraktionen:

1) von 90°—160°, eine farblose Flüssigkeit,
2) von 150°—235°, bei 17 mm Druck, eine gelbliche Flüssigkeit,
3) blieb eine feste Masse zurück.

Da bei einer nochmaligen Destillation der Fraktion 2 sich dieselbe zu zersetzen begann, habe ich dieselbe in einer Wasserstoffatmospbäre bei 16 mm Druck destilliert. Der Hauptteil bei der Destillation ging bei 16 mm Druck von 170°—190° über.

Das Destillat bildete eine farblose Flüssigkeit.

Eine Brombestimmung davon ergab:

0,5892 g Substanz gaben 0,7550 g AgBr, entsprechend 0,3213 g Br.

Berechnet für $BBr_2(C_6H_2(CH_3)_3)$:	Gefunden:
55,17 % Br	54,53 % Br.

Die Ausbeute war sehr gering, so dass es mir nicht möglich war, eine nochmalige Fraktionierung vorzunehmen.

Das Pseudocumylborbromid bildet eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch; an feuchter Luft bildet sie, in Folge partieller Zersetzung, weisse Nebel. Mit Wasser zersetzt sie sich unter starker Wärmeentwicklung und Ausstossen bromwasserstoffhaltiger Dämpfe. Es bildet sich hierbei die Pseudocumylborsäure, die beim Stehen an der Luft leicht in das Pseudocumylborsäureanhydrid übergeht.

Pseudocumylboroxyd

$BO(C_6H_2(CH_3)_3)$.

Durch Eintragen des Pseudocumylborbromids in Wasser schied sich ein weisser pulveriger Körper ab, der in heissem Wasser fast unlöslich war. Ich löste denselben in Natronlauge, säuerte mit Salzsäure an und schüttelte mit Äther aus. Nach dem Filtrieren der ätherischen Lösung liess ich den Äther verdunsten. Es blieben weisse Nädelchen zurück. Schmelzpunkt 211 °. Eine Verbrennung derselben ergab:

0,2401, g Substanz gaben 0,6553 g CO_2 und 0,1620 g H_2O, entsprechend 0,1787 g C und 0,0180 g H.

Berechnet für $B(OH)_2C_6H_2(CH_3)_3$:
65,85 % C und 7,93 % H.

Berechnet für $BO(C_6H_2(CH_3)_3)$:	Gefunden:
73,97 % C	74,42 % C
7,53 % H	7,49 % H.

Es liegt also nicht die Säure, sondern ihr Anhydrid vor. Auch hier scheint die Abspaltung von einem Molekül Wasser schnell vor sich zu gehen. Das erhaltene Pseudocumylboroxyd bildet weisse, glänzende Nädelchen, die den Schmelzpunkt 211 ° zeigen. Es ist leicht löslich in heissem Benzol, Xylol, Alkohol, schwer löslich in heissem Petroläther, unlöslich in kaltem, fast unlöslich in heissem Wasser. Es ist dagegen leicht löslich in Äther.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess.